

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C08F 246/00, C09K 19/38, C07C 255/65, 245/08</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/51721</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. November 1998 (19.11.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/02618</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Mai 1998 (04.05.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:          197 20 288.8      15. Mai 1997 (15.05.97)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und          (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15b, D-51379 Leverkusen (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, D-58918 Swisttal (DE). NEIGL, Ralf [DE/DE]; Friedrich-Bayer-Strasse 14, D-51373 Leverkusen (DE). VEDDER, Hans-Joachim [DE/DE]; Obere Lagerstrasse 5, D-82178 Puchheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: HOMOPOLYMERS WITH HIGH PHOTOINDUCEABLE DOUBLE REFRACTION</p> <p>(54) Bezeichnung: HOMOPOLYMERE MIT HOHER PHOTOINDUZIERBARER DOPPELBRUCHUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel side-chained polymers in which a high optical anisotropy can be obtained by radiation at room temperature. Said optical anisotropy is highly thermostable.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue Seitenkettenpolymere, in denen durch Bestrahlung bei Raumtemperatur hohe optische Anisotropie erzeugt werden kann. Diese optische Anisotropie ist sehr thermostabil.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Homopolymere mit hoher photoinduzierbarer Doppelbrechung**

Die Erfindung betrifft photoadressierbare Seitengruppenpolymere, in denen sich durch  
5 Bestrahlung eine hohe Doppelbrechung induzieren läßt, so daß sie sich zur Speicherung optisch angebotener Information oder als passive oder optisch schaltbare Komponenten eignen.

Aus der Literatur sind verschiedene Polymere mit photochromen Gruppen bekannt;  
10 ihre besondere Eigenart ist, daß ihre optischen Eigenschaften wie Absorption, Emission, Reflexion, Doppelbrechung, Streuung lichtinduziert reversibel verändert werden können. Derartige Polymere haben eine spezielle verzweigte Struktur: An einem linearen Rückgrat sitzen - über als Abstandhalter wirkende Molekülteile verbunden - Seitengruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können. In der letzten Zeit  
15 hat sich das Interesse der Fachwelt auf solche Seitengruppenpolymere gerichtet, die Seitengruppen unterschiedlicher Art tragen, von denen eine Art elektromagnetische Strahlung absorbieren kann, während die andere Art eine mesogene, formanisotrope Gruppe ist. Flüssigkristalline Seitengruppenpolymere dieser Art werden z.B. in den US-PS 4 631 328 und 4 943 617 beschrieben. Filme aus diesen Polymeren sind im  
20 ungerichteten Zustand lichtstreuend und trüb; erst durch Ausrichtung werden diese Filme klar und transparent.

Aus den DE-OS 38 10 722 und US-PS 5 173 381 sind amorphe zur optischen Informationsspeicherung geeignete Polymere bekannt. Sie besitzen den technischen Vor-  
25 teil, daß Filme aus diesen Polymeren sofort nach ihrer Herstellung gebrauchsfähige optische Eigenschaften aufweisen.

Homopolymere werden in diesem Zusammenhange selten erwähnt. In der EP-A 617 110 werden z.B. azohaltige Carbamate beschrieben, die durch N-Acylierung mit  
30 (Meth)acrylsäure polymerisierbar gemacht wurden. In der Tat sind Homopolymere in aller Regel den Copolymeren technisch unterlegen.

Bisher sind nur Verfahren zur reversiblen Speicherung von Informationen beschrieben worden, wobei die Löschung durch Temperaturerhöhung geschieht, die sowohl als Wärme als auch durch Licht hervorgerufen werden kann. Die Löschung mit Licht kann darüber hinaus den Vorteil bieten, daß der Prozeß lokal begrenzt verläuft, wes-  
5 wegen diese Variante bevorzugt wird. Generell kann man feststellen, daß bei Temperaturerhöhung die Eigenschaft, Informationen gespeichert zu halten, verloren geht. Die bekannten Verbindungen besitzen also den Nachteil, daß die eingeschriebenen Doppelbrechungen nicht temperaturstabil sind; bei höheren Temperaturen, insbesondere bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur, wird die Doppelbrechung  
10 schwächer und verschwindet schließlich ganz. Es besteht also ein Bedarf an Informationsträgern, bei denen die Stabilität der eingeschriebenen Information möglichst temperaturunempfindlich ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß überlegene Seitenkettenpolymere, die  
15 sich zur Herstellung photoadressierbarer Informationsträger mit thermostabiler Informationsspeicherung eignen, dann entstehen, wenn man Monomere, die

- mindestens dreikernige Gruppierungen enthalten, die elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Lichts absorbieren können und so gebaut sind, daß  
20 sie in thermodynamisch stabilem Zustand gestreckt und stark anisometrisch sind,
- wobei diese mindestens dreikernigen Gruppierungen mindestens einen, bevorzugt mindestens zwei, elektronenziehende(n) Substituenten besitzen, der/die  
25 ein Dipolmoment bewirkt/bewirken, das mit der Längsachse der mindestens dreikernigen Gruppierungen einen Winkel von mindestens 20, vorzugsweise mindestens 30° bildet, homopolymerisiert.

In diese neuen Polymeren lassen sich mit Licht thermostabile Graustufen einschreiben.  
30

Grundsätzlich sind mindestens zwei Methoden zur Beeinflussung des Dipolmoments der mindestens dreikernigen Gruppierungen denkbar, nämlich

- die Substitution mit lateralen elektronenziehenden Substituenten, die in Bezug auf die Längsachse der Gruppierung unsymmetrisch angeordnet sind, und
- 5    - die Verwendung Kern-verbindender polarer Gruppen, deren Dipolmomente nicht in Richtung ihrer Längsachse zeigen.

Dabei sind Gruppen, die untereinander Wasserstoffbrücken bilden können, wie z.B. -NH-CO- und -OC-NH-, besonders bevorzugt.

10

Unter „elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren Lichts“ versteht man Licht des Wellenlängenbereiches von 350 bis 750 nm.

15

Unter „thermodynamisch stabilem Zustand“ im Sinne der Erfindung versteht man die energieärmste Konfiguration, wie sie sich beispielsweise im Dunkeln in gelöstem Zustand in einem organischen Lösungsmittel einstellt. Bei cis/trans-Isomerie, wie sie z.B. bei Stilbenen und Azoverbindungen vorkommt, ist jeweils das trans-Isomere das energieärmere Isomere. Welche Konfiguration vorliegt, läßt sich spektroskopisch anhand der Absorptionsbanden bestimmen.

20

Unter „gestreckt“ im Sinne der Erfindung ist ein Zustand zu verstehen, wonach die mindestens dreikernigen Gruppierungen in einem Zylinder mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 2,5, vorzugsweise von 3, Platz finden, wobei die Länge des Zylinders mit der Länge der mindestens dreikernigen Gruppierung identisch

25

ist.

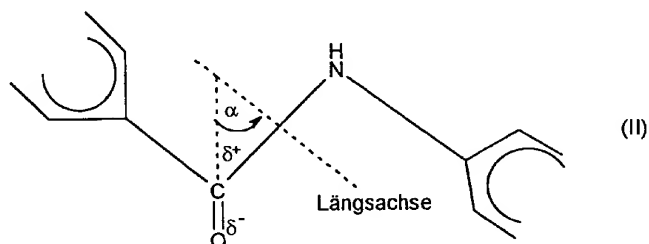
30

„Stark anisometrisch“ im Sinne der Erfindung ist eine Struktur, wenn keiner der Kerne direkt oder indirekt (d.h. über eine verbindende kernlose Gruppe) mit dem übernächsten Kern verbunden ist, d.h. vorzugsweise (bei dreikernigen Gruppierungen) wenn der mittlere Kern ein 6-Ring ist, welcher über seine 1- und 4-Positionen mit den benachbarten Kernen direkt oder indirekt verbunden ist.

Unter „elektronenziehenden Substituenten“ im Sinne der Erfindung werden Substituenten verstanden, die die Basizität, d.h. die Elektronendichte des Kerns, an dem sie sitzen, durch Induktions- und/oder Mesomerieeffekte verringern. Zu diesen Substituenten zählen vorzugsweise Alkylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Carbamido, Carboxylamino, Cyano, Nitro, Ammonium und - weniger bevorzugt - die Halogene.

„Lateral“ im Sinne der Erfindung bedeutet - am Beispiel einer Azobenzolgruppe erklärt - daß der Substituent einen Winkel mit der Längsachse des Azobenzols bildet, daß er also in o- und/oder m-Position steht, während ein Substituent in p-Position nicht als „lateral“ im Sinne der Erfindung zu betrachten ist. Wird ein Phenylrest des Azobenzols beispielsweise durch einen Fünfring ersetzt, sind die Substituenten aller denkbaren Positionen an diesem Fünfring „lateral“, weil es am Fünfring keine der p-Position am 6-Ring entsprechende Stellung gibt.

Als Kern-verbindende polare Gruppen, deren Dipolmomente mindestens  $20^\circ$  betragen, kommen prinzipiell alle Gruppen in Frage, die Carboxylgruppen enthalten. Am Beispiel der Amidgruppe läßt sich dies gut zeigen:



20

Die Richtung des Dipolmoments der Carboxylgruppe bildet mit der Längsachse den Winkel  $\alpha$ , der mindestens  $20^\circ$  beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind also Homopolymere aus Monomeren, die

25

- mindestens dreikernige Gruppierungen enthalten, die elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Lichts absorbieren können und so gebaut sind, daß

sie in thermodynamisch stabilem Zustand gestreckt und stark anisometrisch sind,

- 5 - wobei diese mindestens dreikernigen Gruppierungen mindestens einen elektronenziehenden Substituenten besitzen, der ein Dipolmoment bewirkt, das mit der Längsachse der mindestens dreikernigen Gruppierungen einen Winkel von mindestens 20° bildet.

10 Bevorzugte mindestens dreikernige Gruppierungen sind solche, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere tragen an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette davon abzweigende kovalent gebundene Seitengruppen der Formel

15  $-S-T-Q-E$  (I),

worin

20 S Sauerstoff, Schwefel oder  $NR^1$ ,

$R^1$  Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl,

25 T den Rest  $(CH_2)_n$ , der gegebenenfalls durch -O-,  $-NR^1$ - oder  $-OSiR^1_2O$ - unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

n die Zahlen 2, 3 oder 4,

30 Q einen zweibindigen Rest und

E eine mindestens dreikernige Gruppierung mit den anspruchsgemäßen Merkmalen



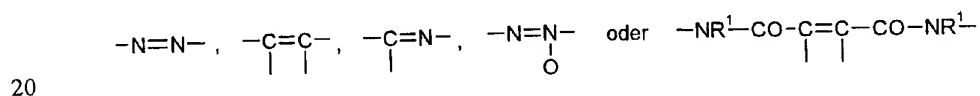
bedeuten.

Die Funktion des Restes T besteht in der Gewährleistung eines bestimmten Abstandes  
 5 des Seitengruppenendes von der als Rückgrat wirkenden Kette. Es wird deshalb auch  
 „Spacer“ genannt.

Der Rest Q verbindet die Endgruppe E mit dem Spacer T, der einerseits über das  
 Verbindungsglied S die Verbindung zur Hauptkette herstellt. Das Besondere der  
 10 Gruppe Q ist ihr Einfluß sowohl auf E einerseits als auch auf die Nachbargruppen  
 andererseits.

Bevorzugte Reste Q umfassen die Gruppen -S-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -COO-, -OCO-,  
 -CONR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -NR<sup>1</sup>- und (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> mit m = 1 oder 2.  
 15

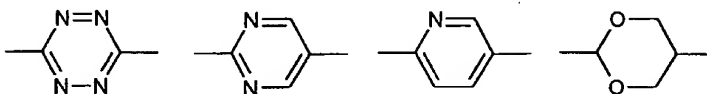
Die mindestens dreikernigen Gruppierungen E enthalten mindestens eine Kern-verbin-  
 dende Gruppe, die für eine photoinduzierte Konfigurationsänderung geeignet ist, wie  
 z.B.



Die Gruppierungen E können neben mindestens einer der konfigurationsveränderli-  
 chen Gruppen auch andere Kern-verbindende Gruppen, wie z.B. -C≡C-, -COO-,  
 -OCO-, -CONR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>CO- oder eine Direktbindung enthalten, wobei R<sup>1</sup> = H be-  
 25 vorzugt ist und Direktbindungen weniger bevorzugt sind.

Die mindestens 3 Kerne von E können jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen cycloalipha-  
 tischen Ring oder einen Naphthalinrest bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens  
 zwei und vorzugsweise mindestens drei Kerne aromatisch sind.  
 30

Besonders bevorzugte Kerne von E umfassen 2,6-Naphthylen und 1,4-Phenylene und heterocyclische Reste der Strukturen



5

5-Gliedrige Ringsysteme können carbocyclisch oder - bevorzugt - heteroaromatisch sein und bis zu 3 Heteroatome, vorzugsweise aus der Reihe S, N, O, enthalten. Geeignete Vertreter sind beispielsweise Thiophen, Thiazol, Oxazol, Triazol, Oxadiazol und Thiadiazol. Heterocyclen mit 2 Heteroatomen sind besonders bevorzugt.

10

Bevorzugte Gruppierungen E enthalten z.B. Zimtsäure-, Stilben- und Azofarbstoffreste oder Analoga heterocyclischer Art, vorzugsweise Mono- und Diazofarbstoffreste.

15

Die Gruppierungen E sollen polarisiert sein. Wie oben beschrieben, kann diese Polarisierung durch Substitution mit elektronenziehenden lateralen Substituenten erfolgen. Bevorzugt sind Substituenten, deren  $\sigma$ -Wert nach Hammett wenigstens 0,5 beträgt. Die  $\sigma$ -Werte sind literaturbekannt; siehe beispielsweise C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, Chem. Rev. 1991, 91 (165-195). Sofern die Kerne mehrfach substituiert sind, richtet sich die Anzahl der Substituenten jeweils nach der Anzahl der möglichen Substitutionspositionen, der Möglichkeit des Einbaus der Substituenten und den Eigenschaften der substituierten Systeme. Bevorzugt sind die 2,4- und 3,4-Positionen an 6-gliedrigen Ringen; bevorzugte Substituenten sind Cyan und Nitro.

20

25

Für E geeignete aromatische Kerne enthalten vorzugsweise 6 bis 14 C-Atome im aromatischen Ring, der durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R =  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl),  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfonyl,  $C_6$ - $C_{12}$ -Arylsulfonyl, Aminosulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino, Phenylamino,  $C_1$ - $C_5$ -Acylamino,

30

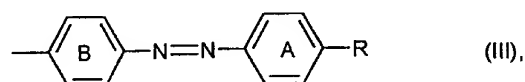
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

- 5 Für E geeignete heterocyclische Kerne enthalten vorzugsweise 5 bis 14 Ringatome, von denen 1 bis 4 Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sind, wobei das heterocyclische Ringsystem durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Acylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminocarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Besonders bevorzugte Gruppierungen E enthalten folgende zweikernige Teilreste: entweder einen aromatischen Kern und einen heterocyclischen Kern oder zwei aromatische Kerne.

20

Bevorzugte zweikernige Teilreste sind Azobenzolreste der Formel

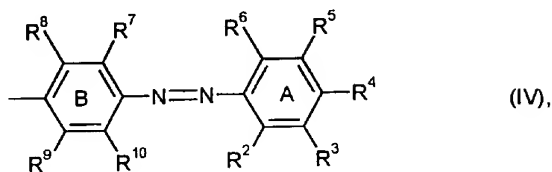


25 worin

- R für eine Bindung oder für Nitro, vorzugsweise 4-substituiertes Benzamido oder Cyano, steht und die Ringe A und B zusätzlich substituiert sein können. Steht R für Cyan oder Nitro, ist Ring A vorzugsweise zusätzlich substituiert, wobei der Substituent einen  $\sigma$ -Wert von mindestens 0,5 haben soll.

30

Besonders bevorzugte Azobenzolreste entsprechen der Formel



5

worin

$R^2$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methoxy,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ , vorzugsweise CN, 4-substituiertes Benzamido oder Nitro, stehen, vorzugsweise mit der Maßgabe, daß mindestens zwei dieser Reste ungleich Wasserstoff sind, wobei

10

$R^4$  zusätzlich eine Einfachbindung bedeuten kann und

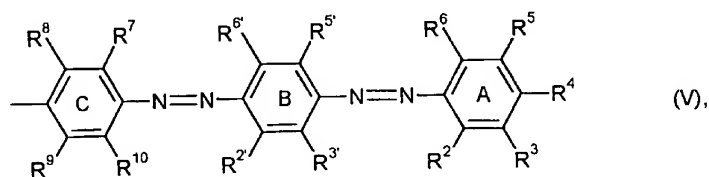
15

$R^7$  bis  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

Bei Mehrfachsubstitution des Rings A sind die 2,4- und 3,4-Positionen bevorzugt.

Bevorzugte Gruppierungen E entsprechen also der Formel

20



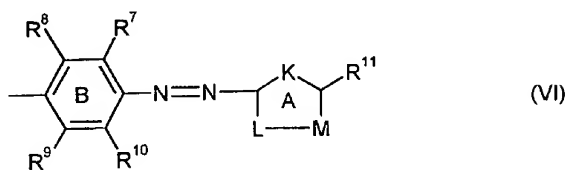
worin

25

$R^2$  bis  $R^6$  und  $R^7$  bis  $R^{10}$  die oben angegebenen Bedeutungen und

R<sup>2'</sup> bis R<sup>6'</sup> die Bedeutungen von R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> - aber unabhängig von diesen - besitzen.

Andere zweikernige Teilreste entsprechen der Formel



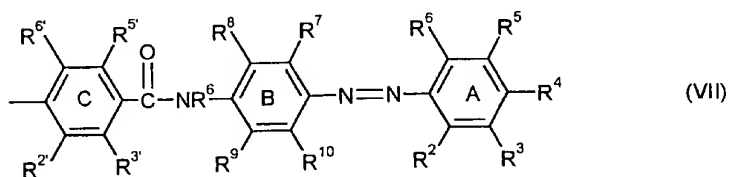
worin

10 K, L, M unabhängig voneinander die Atome N, S, O oder gegebenenfalls -CH<sub>2</sub>- oder -CH= bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens eines der Glieder K, L, M ein Heteroatom ist und der Ring A gesättigt ist oder 1 oder 2 Doppelbindungen enthält, und

15 R<sup>2</sup> und R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Der Ring A steht vorzugsweise für einen Thiophen-, Thiazol-, Oxazol-, Triazol-, Oxadiazol- oder Thiadiazolrest.

20 Andere bevorzugte Gruppierungen E entsprechen der Formel



worin

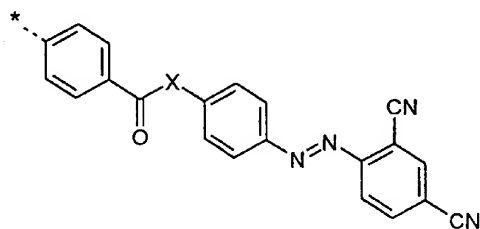
25

R<sup>2</sup> bis R<sup>10</sup> und R<sup>2'</sup> bis R<sup>6'</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

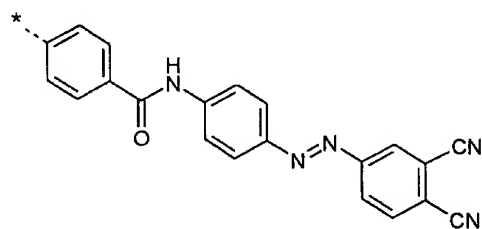
Den obigen Formeln gemeinsam ist, daß Substitutionen in 4-, 2,4- und 3,4-Position des Ringes A besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Gruppierungen E entsprechen den Formeln

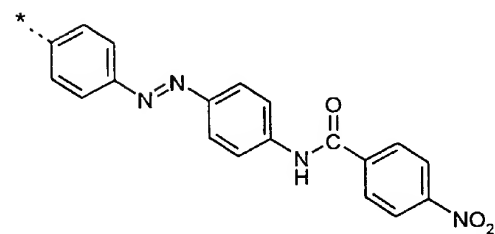
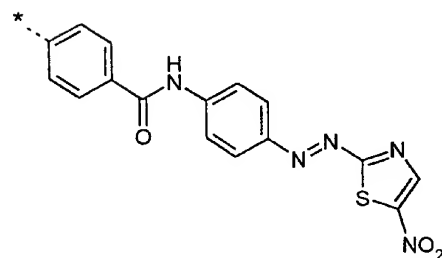
5

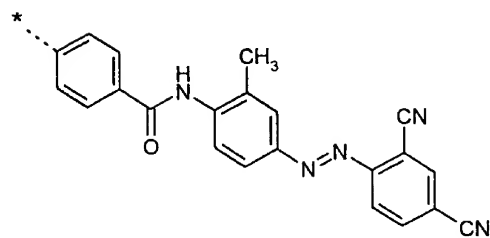
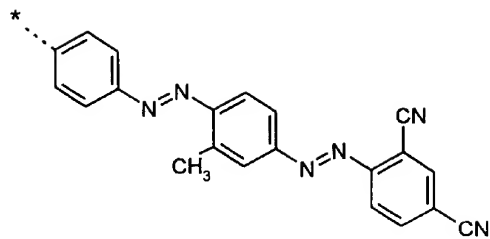


mit  $X = O$  oder  $NR^I$

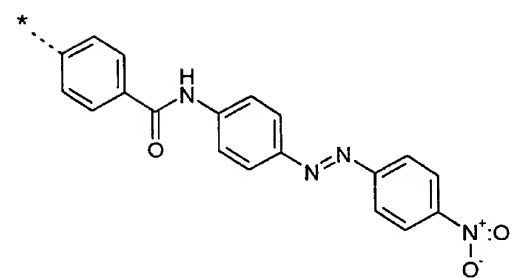
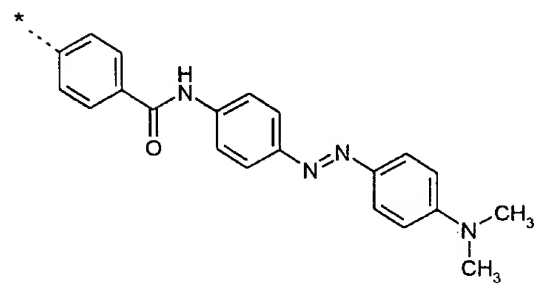


10

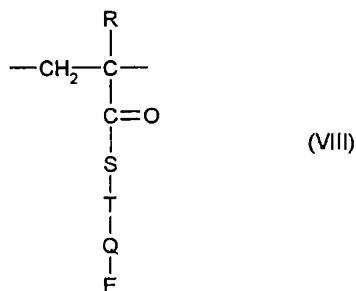




5



Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymeren enthalten allein wiederkehrende Einheiten mit den Seitengruppen I, und zwar vorzugsweise solche der Formel

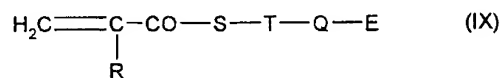


5

mit R = H oder - vorzugsweise - Methyl.

Die entsprechenden bevorzugten Monomeren zur Einführung der Seitengruppen I entsprechen also der Formel

10



Die Hauptkette der Seitengruppenpolymeren wird allein von Monomeren, die die Seitengruppen (I) tragen gebildet.

15

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T<sub>g</sub> von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406 bis 410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

20

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen im allgemeinen ein als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 3 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 5 000 bis 1 500 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).



Durch die Struktur der Polymeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente (I) so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der Seitengruppen bewirkt wird.

In die optisch isotropen, amorphen erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induzieren. Die gemessenen Werte der Doppelbrechungsänderung  $\Delta n$  liegen zwischen 0,05 und 0,8.

Als Licht wird vorzugsweise linear polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande der Seitengruppen liegt.

Die Herstellung der Seitengruppenmonomeren und ihre Polymerisation können nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden; vgl. beispielsweise Makromolekulare Chemie 185, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. J. 18, 651 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987), DD 276 297, DE-OS 28 31 909 und 38 08 430. Die erfindungsgemäßen Polymeren werden im allgemeinen durch radikalische Polymerisation der Monomeren in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketonen wie Aceton oder Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid in Gegenwart radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Azobis(isobutyronitril) oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C, möglichst unter Wasser- und Luftausschluß hergestellt. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Methanol erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen, z.B. mit Chloroform/Methanol gereinigt werden.

Die Herstellung isotroper Filme gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoating, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder  
5 Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragende Filme durch Gießen oder Extrudieren herstellen. Solche Filme lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von  $> 100 \text{ K/min}$ , oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssig-kristallinen Polymeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

10

Die Schichtdicke solcher Filme liegt vorzugsweise zwischen  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$  und  $1 \text{ mm}$ , insbesondere zwischen  $0,1$  und  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

15

Die erfindungsgemäßen Seitengruppenpolymeren sind im glasartigen Zustand der Polymeren optisch isotrop, amorph, transparent und nicht-lichtstreuend und können selbsttragende Filme bilden.

20

Vorzugsweise werden sie aber auf Trägermaterialien, beispielsweise Glas oder Kunststofffolien, aufgebracht. Dies kann durch verschiedene an sich bekannte Techniken geschehen, wobei das Verfahren danach ausgewählt wird, ob eine dicke oder dünne Schicht gewünscht wird. Dünne Schichten können z.B. durch Spincoaten oder Rakeln aus Lösungen oder der Schmelze, dickere durch Füllen von vorgefertigten Zellen, Schmelzpressen oder Extrudieren erzeugt werden.

25

Die Polymeren lassen sich zur digitalen oder analogen Datenspeicherung im weitesten Sinne, beispielsweise zur optischen Signalverarbeitung, zur Fourier-Transformation und -Faltung oder in der kohärenten optische Korrelationstechnik, verwenden. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge des Einschreibelichts begrenzt. Sie erlaubt eine Pixelgröße von  $0,45$  bis  $3\,000 \text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt ist eine Pixelgröße von  $0,5$   
30 bis  $30 \text{ }\mu\text{m}$ .

Diese Eigenschaft macht die Polymeren zur Verarbeitung von Bildern und zur Informationsverarbeitung mittels Hologrammen besonders geeignet, deren Reproduktion durch Ausleuchten mit einem Referenzstrahl erfolgen kann. Analog läßt sich das Interferenzmuster zweier monochromatischer kohärenter Lichtquellen mit konstanter Phasenbeziehung speichern. Entsprechend lassen sich dreidimensionale holographische Bilder speichern. Das Auslesen erfolgt durch Beleuchtung des Hologramms mit monochromatischem, kohärentem Licht. Durch den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Vektor des Lichts und der damit verbundenen Vorzugsrichtung im Speichermedium läßt sich eine höhere Speicherdichte als bei einem rein binären System erzeugen. Bei der analogen Speicherung können Werte der Grauskala kontinuierlich und orts aufgelöst eingestellt werden. Das Auslesen analog gespeicherter Information geschieht im polarisierten Licht, wobei man je nach Stellung der Polarisatoren das positive oder das negative Bild hervorholen kann. Hierbei kann einerseits der durch die Phasenverschiebung von ordentlichem und außerordentlichem Strahl erzeugte Kontrast des Films zwischen zwei Polarisatoren genutzt werden, wobei die Ebenen des Polarisators vorteilhaft einen Winkel von  $45^\circ$  zur Polarisationsebene des Einschreiblichts bilden und die Polarisationsebene des Analysators entweder senkrecht oder parallel zu der des Polarisators steht. Eine andere Möglichkeit besteht in der Detektion des durch induzierte Doppelbrechung verursachten Ablenkungswinkels des Leselichts.

Die Polymeren lassen sich als optische Komponenten verwenden, die passiv sein oder aktiv schaltbar sein können, insbesondere für holografische Optiken. So kann die hohe lichtinduzierte optische Anisotropie zur elektrischen Modulierung der Intensität und/oder des Polarisationszustandes von Licht genutzt werden. Entsprechend kann man aus einem Polymerfilm durch holografische Strukturierung Komponenten herstellen, die Abbildungseigenschaften haben, die mit Linsen oder Gittern vergleichbar sind.

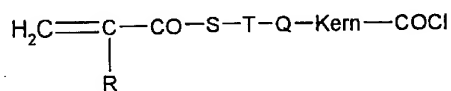
Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der beschriebenen Polymeren für optische Bauelemente.

Die Monomeren IX sind neu. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind deshalb die Monomeren IX.

Die Monomeren IX können analog bekannten Reaktionen hergestellt werden, z.B. durch

A) Umsetzung von Säurechloriden der Formel

5



mit 4-Amino-Zweikern-Verbindungen, z.B. 4-Aminoazobenzolen, zu Monomer IX, z.B. der Verbindung des Beispiels 2.1.1;

10 B) 1. Kondensation von

a) 1.4-Diaminokernen, z.B. 1.4-Phenylendiamin, mit

b) Kernsäurechloriden, z.B. p-Nitrobenzoylchlorid, zu

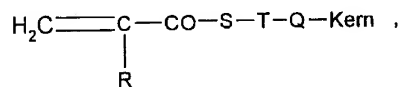
15

c) p-(Kern-carboxamino)-kernamin, z.B. N-(p-Nitrobenzoyl)-1,4-phenylendiamin,

2. Diazotierung von 1 c) und

20

3. Kupplung mit einer Verbindung

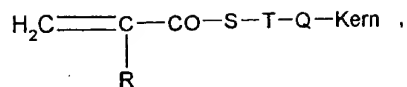


z.B. (Meth-)Acrylsäure-1-(N-methylanilino)-ethylester zum Monomer IX, z.B. der Verbindung des Beispiels 2.4;

25

C) 1. Diazotierung von 4-Aminozweikern, z.B. 4-Aminoazobenzol,

2. Kupplung mit dem (Meth-)Acrylsäureester



z.B. (Meth-)Acrylsäure-1-(N-methylanilino)-ethylester, zum Monomer IX, z.B. der Diazoverbindung des Beispiels 2.5.

5

Für die Reaktion A wird man pro Mol Säurechlorid vorzugsweise 1-1.2 Mol Aminozweikernverbindung einsetzen. Die Reaktion kann in Lösungsmittel stattfinden, wobei inerte organische Lösungsmittel, die Ether wie z.B. Dioxan umfassen, bevorzugt sind. Die Reaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 80°C durchgeführt.

10

Die Diazotierungen für die Reaktionen B und C können beispielsweise in Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder in Carbonsäuren wie Essig- oder Propionsäure mit Natriumnitrit oder Nitrosylschwefelsäure als Nitrosierungsmittel bei Temperaturen von vorzugsweise -10 bis +20, insbesondere 0 bis +10°C, durchgeführt werden. In der Regel legt man dann die Kupplungskomponente, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel wie Eisessig oder Methanol, vor, stellt den pH-Wert auf 1 bis 6, vorzugsweise 3 bis 4 ein und hält die Temperatur während der Zugabe der Diazoniumkomponente bei 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10°C. Dann neutralisiert man beispielsweise mit Natronlauge oder wäßriger Sodalösung, verdünnt mit Wasser und saugt das ausgefallene Produkt ab.

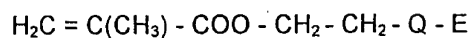
15

20

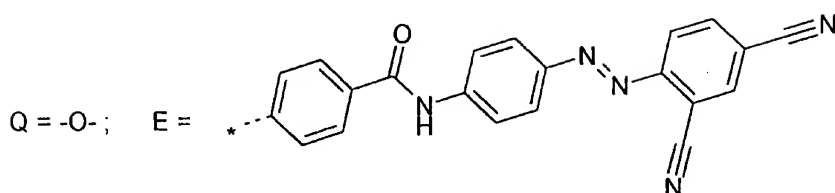
Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich - falls nicht anders angegeben - jeweils auf das Gewicht.

**Beispiele****Beispiel 1** Herstellung der Polymerisate

## 5 1.1 Herstellung der Monomeren



1.1.1.



10

15

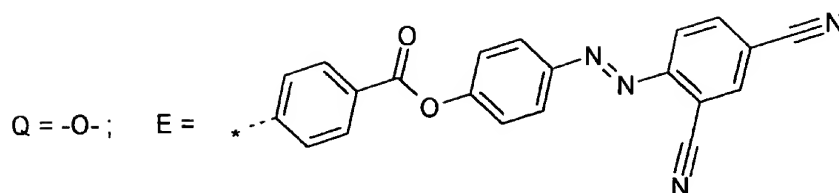
31,4 g 2,4-Dicyanoanilin werden bei 0 bis 5°C in 300 ml 50%-iger wäßriger Schwefelsäure mit 72 g Nitrosylschwefelsäure diazotiert und 1 h nachgerührt. Man gibt langsam die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 20,4 g Anilin und 4,5 g Harnstoff in 300 ml 50%-iger wäßriger Schwefelsäure, wobei die Temperatur auf 0°C gehalten wird. Nach 1h Nachrühren wird die Reaktionsmischung mit Soda auf einen pH-Wert von 5,5 gestellt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 34 g rotes 4-Amino-2',4'-dicyano-azobenzol, das ohne Reinigung weiter verwendet wird.

20

25

Zu einer Lösung von 33 g 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid in 100 ml Dioxan werden 27,6 g 4-Amino-2',4'-dicyano-azobenzol in 500 ml Dioxan gegeben, 2 h gerührt und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 2 l Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt. Die Ausbeute beträgt 30,4 g an orangeroten Kristallen mit einem Fp. von 215- 217°C.  $\lambda_{\text{max}} = 404,5$  nm (DMF).

## 1.1.2

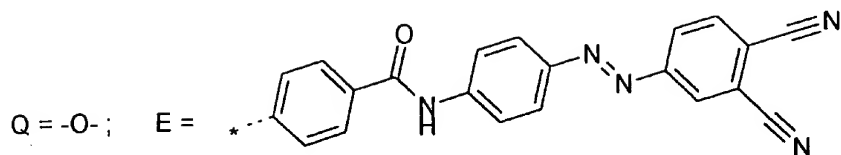


5            20,7 g 2,4-Dicyanoanilin werden bei 0 bis 5°C in einer Lösung aus 200 ml  
Eisessig, 40 ml 85%-iger Phosphorsäure und 7,5 ml konzentrierter Schwefel-  
säure mit 48 g Nitrosylschwefelsäure diazotiert und 1 h nachgerührt. Man gibt  
langsam die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 16 g Phenol und 3 g  
Harnstoff in 120 ml Wasser, wobei die Temperatur auf 10°C und der pH-Wert  
10        mit Natronlauge auf 6,3-6,5 gehalten werden. Nach 1h Nachrühren wird der  
Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Toluol  
umkristallisiert. Man erhält 30,3 g orangerotes 4-Hydroxy-2',4'-dicyano-azo-  
benzol.

15           Zu einer Lösung von 16,6 g 4-Hydroxy-2',4'-dicyano-azobenzol und 11 ml  
Triethylamin in 400 ml THF wird die Lösung von 18,1 g 4-(2-Methacrylo-  
yloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid in 100 ml Diethylether langsam zugegeben,  
wobei die Temperatur auf 5°C gehalten wird. Man rührt bei Raumtemperatur  
über Nacht, versetzt danach die Reaktionslösung mit 500 ml Chloroform und  
20        schüttelt 5 mal mit je 300 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über was-  
serfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmit-  
tels wird der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 21,6 g  
orangefarbene Kristalle mit einem Fp. von 172-173°C und  $\lambda_{\text{max}} \approx 349 \text{ nm}$   
(DMF).

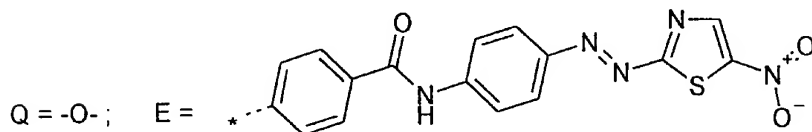
25

## 1.1.3



12 g 3,4-Dicyanoanilin werden analog 1.1.2 diazotiert. Man gibt langsam bei 0 bis 5°C die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 6,5 g Anilin in 60 ml Eisessig und rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 12 g rotes 4-Amino-3',4'-dicyano-azobenzol, das ohne Reinigung weiter verwendet wird. Die weitere Synthese des Monomers wird analog 1.1.1 durchgeführt. Das Monomer 1.1.3 hat einen Fp. von 160-161°C und  $\lambda_{\max}$  = 392 nm (DMF).

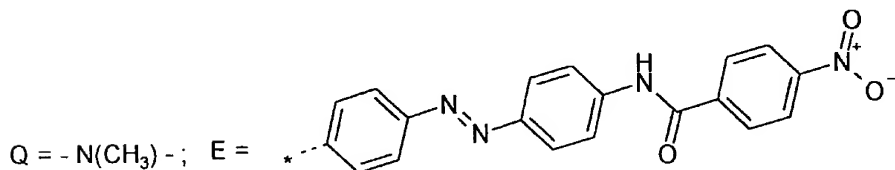
10 1.1.4



Dieses Monomer wird analog 1.1.3 hergestellt. Es zeigt einen Fp. von 207-208°C und  $\lambda_{\max}$  = 456 nm (DMF).

15

1.1.5



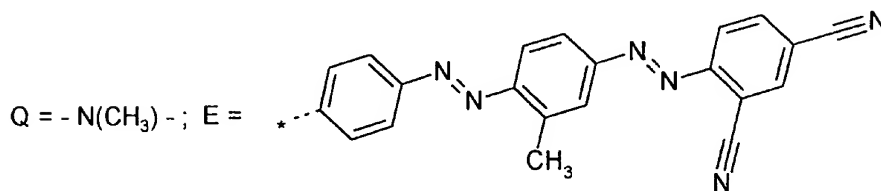
20

- a) 38.6 g 4-(4-Nitrobenzoylamino)-anilin wurden in einer Mischung aus 207 ml Eisessig, 72 ml Propionsäure und 31 ml 30%-iger Salzsäure gelöst. Bei 0-5 °C tropften während 1 h 49.7 g 40%-ige Nitrosylschwefelsäure dazu. Dann wurde 2 h bei 0-5 °C nachgerührt.



- b) 32.8 g N-Methyl-N-(2-methacryloyloxy-ethyl)-anilin (Methode 1.1.6) wurden in 130 ml Eisessig gelöst. Bei 5-10 °C tropfte man die Diazotierungslösung aus a) innerhalb 1 h dazu, wobei durch Zutropfen von 20 %-iger wäßriger Sodalösung der pH-Wert auf 3 gehalten wurde. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur und bei einem pH-Wert von 3 nachgerührt. Die Suspension wurde abgesaugt. Das noch feuchte Produkt wurde in 500 ml Wasser suspendiert. Durch Zugabe von 20 %-iger wäßriger Sodalösung wurde der pH-Wert auf 7 angehoben. Erneut wurde abgesaugt, mit 200 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Man erhielt 56.2 g (77 % d. Th.) orangefarbenes Pulver mit einem Fp. von 198°C. In DMF zeigte das Produkt ein Absorptionsmaximum bei 430 nm sowie eine Schulter bei 447 nm.

1.1.6



N-Methyl-N-(2-methacryloyloxy-ethyl)-anilin wird auf folgende Weise hergestellt:

20

- aus Methacrylchlorid:

100 g N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin werden in 100 ml Chloroform gelöst. Man gibt bei 40°C unter Rühren tropfenweise 182,6 g Triethylamin und 137,2 g Methacrylchlorid langsam hinzu und rührt bei 40°C über Nacht. Danach versetzt man die Reaktionslösung mit 500 ml Chloroform und schüttelt 5 mal mit je 200 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, mit Kupfer(I)chlorid versetzt und nach Abdestil-

25

lieren des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Der Methacrylester des Hydroxyethylanilins geht bei 127-130°C/55 mbar als wasserklare Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 49,5 g.

5                   -       aus Methacrylsäure:

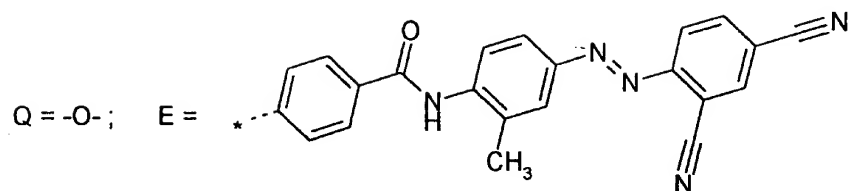
10                   In eine Lösung aus 100 ml N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin, 265 ml Methacrylsäure und 26,5 g Hydrochinon in 398 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur unter Rühren 50 ml konz. Schwefelsäure getropft. Nach dem Stehen über Nacht wird aufgeheizt und das Reaktionswasser azeotrop entfernt. Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter wäßriger Sodalösung ein pH von 7 bis 8 eingestellt, und das Produkt wird aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Ether extrahiert. Man verfährt wie oben angegeben weiter und erhält eine Ausbeute von 56 g.

15                   2-Methyl-4-amino-2',4'-dicyanoazobenzol wird analog 1.1.3 aus 2,4-Dicyanoanilin und o-Toluidin synthetisiert. 4,1 g 2-Methyl-4-amino-2',4'-dicyanoazobenzol werden analog 1.1.2 diazotiert.

20                   Man gibt langsam die Reaktionsmischung zu einer Mischung von 3,5 g N-Methyl-N-(2-methacryloyloxy-ethyl)-anilin und 5 g Soda in 100 ml Methanol, wobei die Temperatur auf 10°C und der pH-Wert mit Soda auf 5 gehalten werden. Es fällt zunächst das orangefarbene Nebenprodukt aus, das abfiltriert wird. Danach versetzt man die Reaktionsmischung mit einer neuen Portion Soda. Nach einiger Zeit fällt ein violetter Niederschlag aus. Man filtriert ihn ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Der feste Stoff wird danach in Diisopropylether gerührt, abfiltriert und getrocknet. Man erhält 2,1 g eines violetten Produktes mit einem Fp. von 163-165°C und  $\lambda_{\max} = 536 \text{ nm (DMF)}$ .

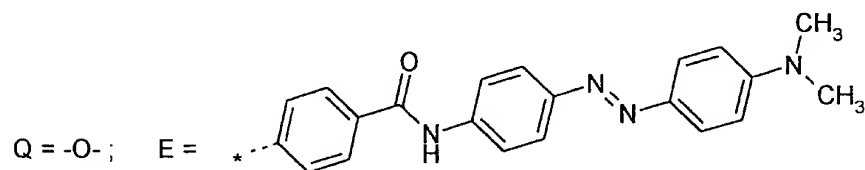
25

## 1.1.7



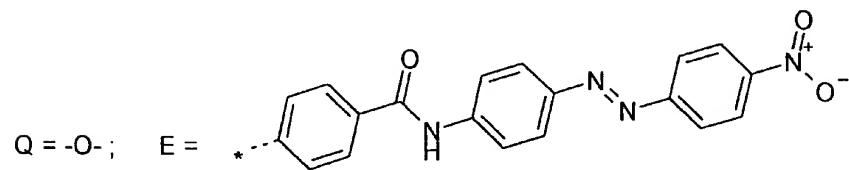
5 2-Methyl-4-amino-2',4'-dicyanoazobenzol (Methode 1.1.6) wird mit 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid analog 1.1.1 umgesetzt. Man erhält orangefarbene Kristalle mit einem Fp. von 182-184°C und  $\lambda_{\text{max}} = 389$  nm (DMF).

## 1.1.8



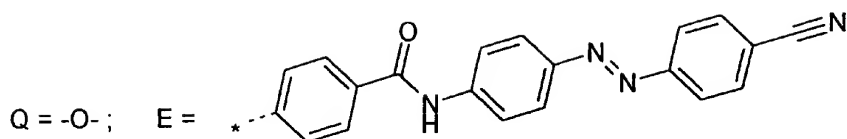
15 4-Amino-4'-dimethylaminoazobenzol wird mit 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid analog 1.1.1 umgesetzt. Man erhält orangefarbene Kristalle mit einem Fp. von 218-220°C und  $\lambda_{\text{max}} = 428$  nm (DMF).

## 1.1.9



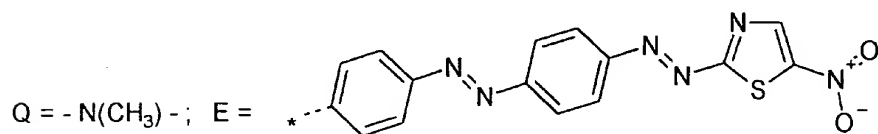
4-Amino-4'-nitroazobenzol (Disperse Orange 3) wird mit 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid analog 1.1.1 umgesetzt. Man erhält orangefarbene Kristalle mit einem Fp. von 202°C und  $\lambda_{\text{max}} = 391$  nm (DMF).

## 1.1.10



8,6 g 4-Cyanoanilin werden analog 1.1.2 diazotiert. Man gibt langsam bei 5  
 5 bis 10°C die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 6,5 g Anilin und 3 g  
 Harnstoff in 60 ml Wasser und rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Der  
 Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man er-  
 hält 6,9 g des orangefarbenen 4-Amino-4'-cyano-azobenzols, das ohne Reini-  
 gung weiter verwendet wird. Die weitere Synthese des Monomers wird analog  
 10 1.1.1 durchgeführt. Das Monomer 1.1.10 hat einen Fp. von 174 °C, eine flüs-  
 sigkristalline Phase bis 204°C und  $\lambda_{\max}$  = 380 nm (DMF).

## 1.1.11

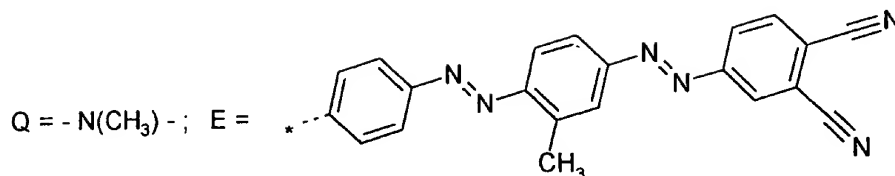


15

20

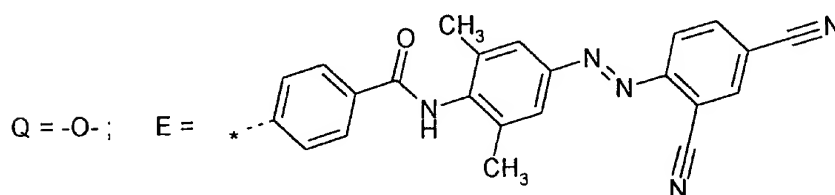
7 g 4-(5-Nitro-2-thiazolylazo)anilin (Methode 1.1.4) wird analog 1.1.2 diazo-  
 tiert. Man gibt langsam die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 6,2 g N-  
 Methyl-N-(2-methacryloyloxy-ethyl)-anilin und 1 g Harnstoff in 30 ml Eises-  
 sig, wobei die Temperatur auf 10°C gehalten wird. Nach 1h Nachrühren wird  
 die Reaktionsmischung auf Eis ausgetragen. Der Niederschlag wird abfiltriert,  
 mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 10,1 g dunkelblaue  
 Kristalle mit einem Fp. von 207°C und  $\lambda_{\max}$  = 589 nm (DMF).

## 1.1.12



2-Methyl-4-amino-3',4'-dicyano-azobenzol (Methode 1.1.6) wird mit N-Methyl-N-(2-methacryloyloxy-ethyl)-anilin analog 1.1.11 umgesetzt. Man erhält violette Kristalle mit einem Fp. von 164 °C und  $\lambda_{\max}$  = 521 nm (DMF).

## 1.1.13



2,5-Dimethyl-4-amino-2',4'-dicyano-azobenzol wird analog 1.1.3 aus 2,4-dicyanoanilin und 2,5-Dimethylanilin synthetisiert.

Zu einer Lösung von 5,9 g 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid in 40 ml Dioxan werden 5,5 g 2,5-Dimethyl-4-amino-2',4'-dicyano-azobenzol in 200 ml Dioxan gegeben, 48 h unter Rühren am Rückfluß gekocht und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 1 l Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt. Die Ausbeute beträgt 6,0 g orangerote Kristalle mit einem Fp. von 200- 202°C.  $\lambda_{\max}$  = 367,5 nm (DMF)

## 20 1.2 Herstellung des Homopolymerisats

7,9 g Monomer 1.1 werden in 75 ml DMF unter Argon als Schutzgas mit 0,39 g Azobis(isobutyronitril) als Polymerisationsinitiator bei 70°C zur Polymerisation gebracht. Nach 24 h wird filtriert, das DMF abdestilliert und der Rückstand zur Ent-

fernung nicht umgesetzter Monomerer mit Methanol ausgekocht und bei 120°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 7,18 g eines amorphen Polymerisats mit einer Glasübergangstemperatur von 150°C, dessen optische Eigenschaften in Beispiel 2.1.1 angegeben sind.

5 Zur Herstellung weiterer Polymerisate verfährt man analog.

### **Beispiel 2** Erzeugung der lichtinduzierten Doppelbrechung

10 Herstellung der Meßproben: 2 x 2 cm große Glasplättchen der Dicke 1.1 mm werden in einem Spincoater (Bauart Süss RC 5) placiert und mit 0,2 ml einer Lösung von 150 g der nachfolgend angegebenen Polymerisate in 1 l absolutem Tetrahydrofuran bei 2000 U/min in 10 sec beschichtet. Die Schicht ist 0,9 µm dick, transparent und amorph. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint die Fläche bei Tageslicht gleich-

15

Die Meßplättchen werden mit einem Ar-Ionen Laser mit einer Leistung von 60, 120 oder 250 mW bei einer Wellenlänge von 514 nm belichtet, wobei sich eine Doppelbrechung aufbaut. Die maximal erreichbare Doppelbrechung  $\Delta n$  in der Polymerschicht wird in zwei Schritten bestimmt:

20

Zuerst wird der maximale induzierbare Gangunterschied  $\Delta\lambda$ , der zwischen gekreuzten Polarisatoren eine Aufhellung erzeugt, durch eine Messung mit einem Ehringhaus-Kompensator bestimmt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch die Kompensation der Aufhellung. Dies geschieht durch Drehung eines in den Strahlengang gebrachten  
25 Quarzkristalls, der die optische Weglänge und damit den Gangunterschied ändert. Man ermittelt nun den Gangunterschied, bei dem die Aufhellung vollständig kompensiert wird. Die Messung muß mit Licht einer Wellenlänge vorgenommen werden, die außerhalb des Absorptionsbereichs der Verbindungen liegt, um Resonanzeffekte zu vermeiden. In der Regel genügt ein He-Ne-Laser der Emissionswellenlänge 633 nm,  
30 bei langwelligen Absorptionen wird mit Licht eines Diodenlasers der Wellenlänge 820 nm gemessen. Die verwendete Auslesewellenlänge ist in den folgenden Tabellen unter der Spaltenüberschrift „ $\lambda$ “, angegeben.

In einem zweiten Schritt wird die Schichtdicke des Polymers mit einem mechanisch wirkenden Schichtdickenmeßgerät (Alphastep 200; Hersteller: Tencor Instruments) gemessen.

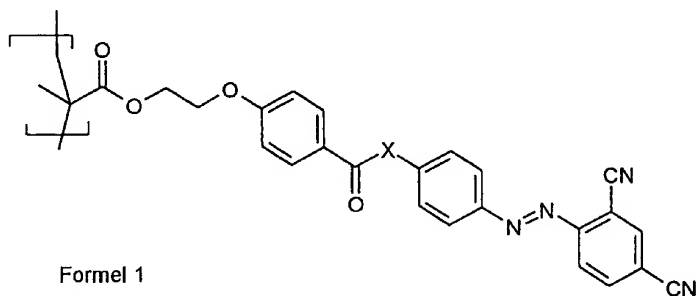
5

Die Doppelbrechungsänderung  $\Delta n$  wird aus dem Quotienten des Gangunterschieds  $\Delta \lambda$  und der Schichtdicke  $d$  bestimmt:

$$\Delta n = \frac{\Delta \lambda}{d}$$

10

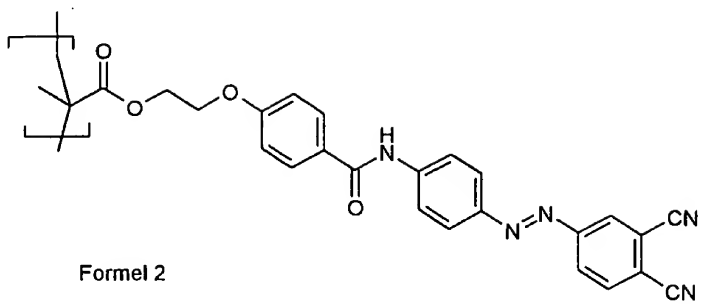
Die Bestimmung der Absorptionsmaxima geschieht durch Auswerten der UV/Vis-Absorptionsspektren.



15

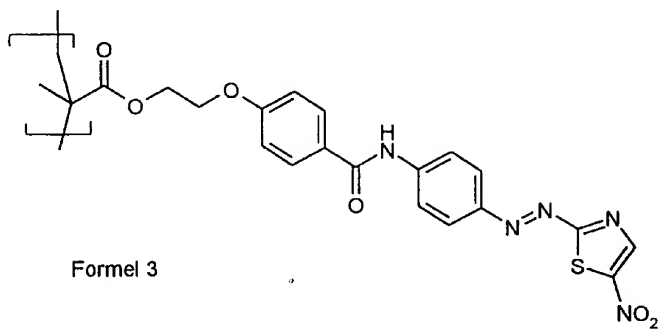
Beispiel 2.1	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
2.1.1 X = NH	25380	0,278	60	633
2.1.2 X = O	29200	0,134	60	633

20



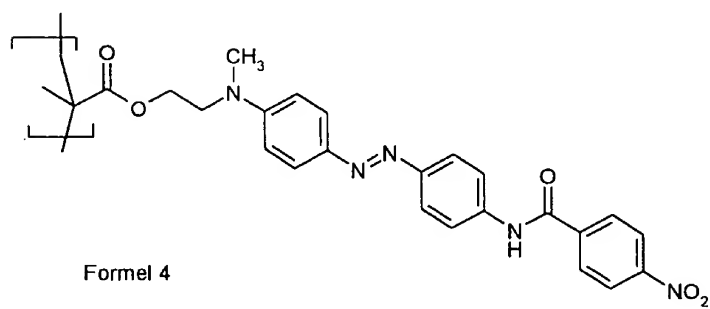
Beispiel 2.2	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
	26000	0,244	250	820

5



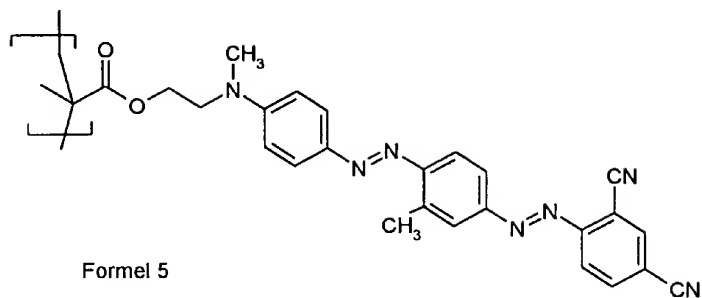
Beispiel 2.3	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
	23800	0,094	120	820

10





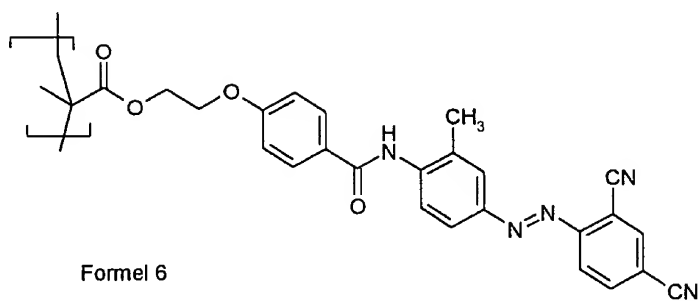
Beispiel 2.4	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
	20800	0,223	250	633



Formel 5

5

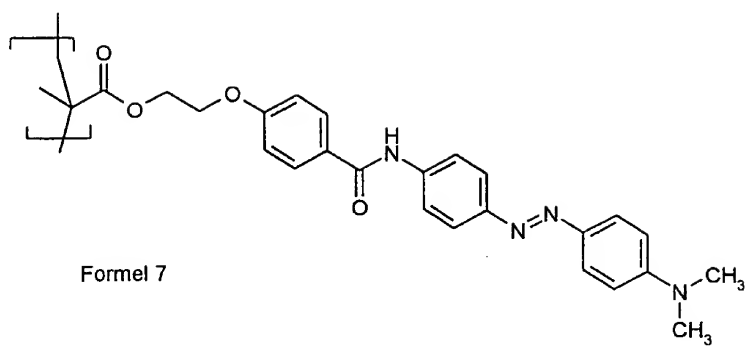
Beispiel 2.5	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
	27855; 19380	0,194	250	820



Formel 6

10

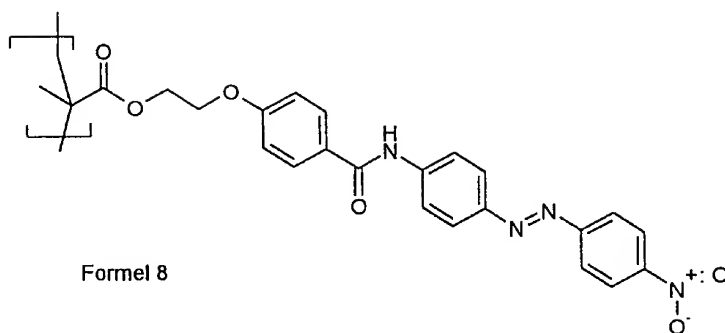
Beispiel 2.6	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
	26000	0,097	250	820



Formel 7

Beispiel 2.7	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
	25000	0,127	250	820

5



Formel 8

Beispiel 2.8	$\nu_A$	$\Delta n$	mW	$\lambda$ [nm]
	27400	0,145	250	820

10

**Patentansprüche**

1. Homopolymere aus Monomeren, die
  - 5 - mindestens dreikernige Gruppierungen enthalten, die elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Lichts absorbieren können und so gebaut sind, daß sie in thermodynamisch stabilem Zustand gestreckt und stark anisometrisch sind,
  - 10 - wobei diese mindestens dreikernigen Gruppierungen mindestens einen elektronenziehenden Substituenten besitzen, der ein Dipolmoment bewirkt, das mit der Längsachse der mindestens dreikernigen Gruppierungen einen Winkel von mindestens 20° bildet.
- 15 2. Homopolymere nach Anspruch 1, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette davon abzweigende kovalent gebundene Seitengruppen der Formel
 
$$\text{-S-T-Q-E}$$
 tragen, worin
 

S Sauerstoff, Schwefel oder NR<sup>1</sup>,

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

25 T den Rest (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, der gegebenenfalls durch -O-, -NR<sup>1</sup>- oder -OSiR<sup>1</sup><sub>2</sub>O- unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

30 n die Zahlen 2, 3 oder 4,

Q einen zweibindigen Rest und

E eine mindestens dreikernige Gruppierung, wie sie in Anspruch 1 definiert ist,

5 bedeuten.

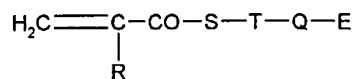
3. Verfahren zur Herstellung von Homopolymeren nach Ansprüchen 1 und 2, wonach man Monomere, die

10 - mindestens dreikernige Gruppierungen enthalten, die elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Lichts absorbieren können und so gebaut sind, daß sie in thermodynamisch stabilem Zustand gestreckt und stark anisometrisch sind,

15 - wobei diese mindestens dreikernigen Gruppierungen mindestens einen elektronenziehenden Substituenten besitzen, der ein Dipolmoment bewirkt, das mit der Längsachse der mindestens dreikernigen Gruppierungen einen Winkel von mindestens 20° bildet,

20 homopolymerisiert.

4. Monomere der Formel



25 worin

R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und

30 S, T, Q, E die Bedeutungen wie in Anspruch 2 besitzen.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wonach man Monomere gemäß Anspruch 4 homopolymerisiert.
6. Verwendung der Homopolymeren nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von Folien und Beschichtungen.
7. Verwendung der Homopolymeren nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung optischer Bauelemente für optische Informationsspeicherung und für die Holographie.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02618

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F246/00 C09K19/38 C07C255/65 C07C245/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C09K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 255 336 A (SANDOZ LTD.) 4 November 1992	
A	US 4 631 328 A (H. RINGSDORF) 23 December 1986 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 1998

Date of mailing of the international search report

22/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02618

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2255336 A	04-11-1992	CH 684837 A	13-01-1995
		DE 4213155 A	05-11-1992
		FR 2675810 A	30-10-1992
		IT 1254339 B	14-09-1995
		JP 6041447 A	15-02-1994
		US 5334710 A	02-08-1994
-----			
US 4631328 A	23-12-1986	DE 3211400 A	29-09-1983
		EP 0090282 A	05-10-1983
		JP 58176205 A	15-10-1983
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 98/02618

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C08F246/00 C09K19/38 C07C255/65 C07C245/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08F C09K C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 255 336 A (SANDOZ LTD.) 4. November 1992	
A	US 4 631 328 A (H. RINGSDORF) 23. Dezember 1986 in der Anmeldung erwähnt	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  14. September 1998		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  22/09/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Cauwenberg, C



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Jnales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02618

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2255336 A	04-11-1992	CH 684837 A	13-01-1995
		DE 4213155 A	05-11-1992
		FR 2675810 A	30-10-1992
		IT 1254339 B	14-09-1995
		JP 6041447 A	15-02-1994
		US 5334710 A	02-08-1994
US 4631328 A	23-12-1986	DE 3211400 A	29-09-1983
		EP 0090282 A	05-10-1983
		JP 58176205 A	15-10-1983